

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-123331

(43)公開日 平成11年(1999)5月11日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
B 0 1 J 23/652		B 0 1 J 23/64	1 0 3 A
B 0 1 D 53/94		27/049	Z A B A
B 0 1 J 27/049	Z A B	29/068	A
29/068		F 0 1 N 3/10	A
F 0 1 N 3/10		B 0 1 D 53/36	1 0 2 B
	審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に統く		

(21)出願番号	特願平9-319634	(71)出願人	000003997
(22)出願日	平成9年(1997)11月20日		日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(31)優先権主張番号	特願平9-226274	(72)発明者	小野寺 仁 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
(32)優先日	平9(1997)8月22日	(72)発明者	菅 克雄 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(72)発明者	伊藤 淳二 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(74)代理人	弁理士 杉村 晓秀 (外8名)

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 三元触媒としての機能を十分に発現することができる排気ガス浄化用触媒及び該触媒のNO_x浄化作用が有効に発現できる排気ガス浄化用触媒の使用方法を提供する。

【解決手段】 排気ガス浄化用触媒は、前記白金、ハラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタンゲステンとジルコニアウムとから成る金属酸化物、、又はハラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタンゲステンとジルコニアウムと硫黄とかから成る金属酸化物を含み、更に排気流れに対して前段に配置され、後段に白金、ハラジウム、ロジウム及びイリジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む触媒を配置される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持された、タングステン及びブルコニアウムから成る複合化した金属酸化物を含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持された、タングステン、ブルコニアウム及び硫黄から成る複合化した金属酸化物を含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 更に、多孔質無機酸化物を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 前記多孔質無機酸化物が、アルミニウム、シリカ、ゼラニウム及びゼオライトから成る群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 前記金属酸化物と、多孔質無機酸化物との含有量の比は、重量比で1:0.1～5.0であることを特徴とする請求項3又は4記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】 請求項1～5いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒を、ディーゼルエンジン車に使用することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の使用方法。

【請求項7】 請求項1～5いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒を、空燃比がストップオフトリート、1.5～5.0の範囲とを繰り返すリーンオフエンジン車に使用することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は自動車（ガソリン、ディーゼル）、車両等の内燃機関から排出される排気ガス中の炭化水素（HC）、一般化炭素（CO）及び窒素酸化物（NO_x）を浄化する排気ガス浄化用触媒及びその使用方法に関する、特に酸素過剰空気下でのNO_x浄化性能に優れる排気ガス浄化用触媒およびその使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、石油資源の枯渇化、地球温暖化問題から低燃費自動車の実現が期待されており、特にガソリン自動車においては希薄燃焼自動車の開発が望まれている。希薄燃焼自動車は、希薄燃焼走行時に、排気ガスを空気を理論空燃比状態に比して酸素過剰空気（以下、「リーン空気」）と称する（このリーン空気において、従来の「元触媒を用いた場合には、過剰な酸素の影響によりNO_x浄化作用が不十分となる問題が生じていた。このため、リーン空気下でもNO_xを浄化できる触媒の開発が期待されていた。

【0003】 従来より、リーン空気下におけるNO_x 50

浄化性能を向上させる触媒は種々提案されており、例えば銅等の遷移金属を担持するについて多く報告されている（特開特許第4-297328号等）。

【0004】 しかし、このような従来の触媒は、排気ガス中の本分がNO_x浄化反応を阻害したり、あるいは熱による構造変化がおこり、その結果著しく排気ガスの浄化性能を劣化させるという問題が生じていた。

【0005】 かかる問題に鑑みて、遷移金属と卑金属をセオライトに含有させた触媒が開示されている（特開平6-198188号等）。

【0006】 しかし、上記従来の遷移金属と卑金属をゼオライトに含有させた触媒でも、リーン空気下におけるNO_x浄化性能、特に耐久性に対する性能はまだ不十分なものであり、満足できるものは得られていないのが現状であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従って、請求項1～5記載の発明の目的は、従来の触媒では十分な活性を示すことができなかったリーン空気下におけるNO_x浄化性能を向上させることができ、かつ元触媒としての機能を十分に発現することができる排気ガス浄化用触媒を提供するにある。

【0008】 また、請求項6及び7記載の発明の目的は、本発明の排気ガス浄化用触媒の他のNO_x浄化作用が特に有効に発現できる排気ガス浄化用触媒の使用方法を提供するにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 請求項1記載の排気ガス浄化用触媒は、白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持された、タングステン及びブルコニアウムから成る複合化した金属酸化物を含むことを特徴とする。

【0010】 請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持された、タングステン、ブルコニアウム及び硫黄から成る複合化した金属酸化物を含むことを特徴とする。

【0011】 請求項3記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1又は2記載の排気ガス浄化用触媒に、更に多孔質無機酸化物を含むことを特徴とする。

【0012】 請求項4記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項3記載の排気ガス浄化用触媒において、前記多孔質無機酸化物が、アルミニウム、シリカ、ゼラニウム及びゼオライトから成る群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする。

【0013】 請求項5記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項3又は4記載の排気ガス浄化用触媒において、前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステン、ブルコニアウム、チタンから成る金属酸化物、又はセオライト

ム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なにとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムと硫黄とから成る金属酸化物と、多孔質無機酸化物との含有量の比が、重量比で1/0.12~5.0であることを特徴とする。

【0014】請求項6記載の排気ガス浄化用触媒の使用方法は、請求項1~5いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒を、燃焼比が1.0~1.2~5.0であることを特徴とする。

【0015】請求項7記載の排気ガス浄化用触媒の使用方法は、請求項1~5いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒を、燃焼比が1.0~1.2~5.0の範囲とし、車に使用することを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の排気ガス浄化用触媒においては、白金、パチジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なにとも1種を、タングステン及びジルコニウムから成る複合酸化物担体、又はタングステン、ジルコニウム及び硫黄から成る複合酸化物担体に担持する。

【0017】前記貴金属の含有量は、NO_x吸収能と三元触媒性能が十分に得られれば特に限定されないが、0.1~1.0gより少ない少なにとも十分な三元性能が得られれば、1.0gより多い場合も有意味な特性向上はみられない点から、本発明の排気ガス浄化用触媒上あたり0.1~1.0gが好ましい。

【0018】上記貴金属を担持するための基材には、タングステン及びジルコニウムから成る金属酸化物である複合酸化物、又はタングステン、ジルコニウム及び硫黄から成る複合酸化物が用いられる。

【0019】上記複合酸化物の製造方法はWとZr、又はWとZrとSが複合化される方法であれば特に限定されない。例えば、非晶質のZr₂O₃にW化合物、又はW化合物とS化合物を含浸させて、空気中800~1000°Cで焼成する方法がある。これに上り調製された金属酸化物は、強い固体酸性を示し、W、又はWとSがZrO₂の表面に非常に均一分散されている。

【0020】この際のW化合物としては、水酸性W化合物であれば特に限定されない。例文は、タングステン酸アモニウムがある。

【0021】またS化合物としては水溶性S化合物であれば特に限定されない。例文は、硫酸アミニウムがある。

【0022】上記W及びZrO₂からなる化合物のXRDアベクトラルでは2.0~2.2~2.4にWO₃のピークが認められず、WとZrO₂が複合酸化物として存在することがわかる。また上記WとSとZrO₂からなる化合物のXRDアベクトラルでは2.0~2.2~2.4にWO₃のピークが認められず、また硫酸アミニウムの回折150

ピークが認められないことで、WとZrO₂、SとZrO₂が複合酸化物として存在することがわかる。

【0023】このような金属複合酸化物にPt、Pd、Rh、Irのような貴金属を担持した場合、貴金属と金属酸化物の相互作用により貴金属の炭化水素の酸化作用が適度に緩和され、部分酸化した炭化水素が生じる。この部分酸化した炭化水素を還元材として用いることにより酸素雰囲気下での窒素酸化物の還元性能が向上する。

【0024】本発明の排気ガス浄化用触媒中に含まれるW及びZrO₂から成る複合酸化物、又はW、S及びZrO₂から成る複合酸化物を含有する担体の量は、NO_x浄化性能が十分に得られる限り特に制限はないが、触媒上あたり1.0~2.00gであることを特徴とする複合酸化物の作用を十分に發揮する事が好ましい。

【0025】更に、本発明の排気ガス浄化用触媒は、前記白金、パチジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なにとも1種が担持されたタングステン及びジルコニウムから成る金属酸化物、又はロジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なにとも1種が担持されたタングステン及びジルコニウムと硫黄から成る金属酸化物と、多孔質無機酸化物とを含むことが好ましい。

【0026】当該前記白金、パチジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なにとも1種が担持されたタングステン及びジルコニウムから成る金属酸化物、又はロジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なにとも1種が担持されたタングステン及びジルコニウムと硫黄から成る金属酸化物は熱により粒凝聚し、これが熱耐久後の浄化性能劣化の原因となるが、多孔質無機酸化物と共存させることで該担体同士の接触が粗となり、該前記白金、パチジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なにとも1種が担持されたタングステン及びジルコニウムと硫黄から成る金属酸化物の粒成長が抑えられ、触媒の耐熱性が向上し、触媒の劣化を抑制でき、耐久後にかけない熱耐久後のNO_x吸収性能を高めることができる。

【0027】前記多孔質無機酸化物は、アルミナ、シリカ、シリコニア、ガラス等からなる群より選ばれ少なくとも1種であることが好ましく、特に活性アルミニウムが好ましい。このうちを材料は熱耐久後にかけ、でも比表面積などの幾何学変化が少なく、リード素雰囲気下のNO_x吸収性能を発現させるのに好適である。かかる多孔質無機酸化物の使用量は触媒上あたり5.0~3.0gであることが該複合酸化物の作用を十分に發揮する点での好ましい。

【0028】また耐熱比表面積を高める目的で、これに希土類元素のジルコニアを担持しておる。

【0029】また、前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が把持されたタングステンとジルコニアウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が把持されたタングステンとジルコニアウムと硫黄とから成る金属酸化物と、多孔質無機酸化物との含有量の比は、重量比で1:0.2~5.0であることが好ましい。上記数値がこれ10.0.2よりも少ないと触媒の耐熱性が悪化し、所望する還元性能が得られず、また1~5.0を超過して添加しても有効な增量効果が得られない。

【0030】また本発明の排気ガス浄化用触媒は、前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が把持されたタングステンとジルコニアウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が把持されたタングステンとジルコニアウムと硫黄とから成る金属酸化物を含む触媒を排気流れに対して前段に配置し、後段に白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種を含む触媒を配置することが可とする。

【0031】リーン空燃気下での炭化水素は前段の触媒で完全酸化されたものと、部分酸化されたものとが混在し、この部分酸化された炭化水素を後段の触媒にて完全酸化するこにより、優れた排気ガス浄化性能が得られる。

【0032】後段に配置する触媒は、通常の「元触媒」であれば良い、例えは貴金属を含有するものが用いられる。

【0033】かかる貴金属としては、白金、ロジウム、パラジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種を用いてれる。例えはPdとRh、PdとIr、Pdの各等の種々の組み合わせが可能である。触媒中の前記貴金属の含有量は、NO_x吸収能とストップ時の「元触媒」性能が十分得られれば特に限定されないが、0.1gより少ないと十分な「元性能」が失われず、1.0gより多く使用しても有効な特性向上はみられない点が、触媒上あたり0.1~1.0gが好ましい。

【0034】貴金属を把持するための基材には貴金属の分散性、特に耐久後の貴金属の分散性を確保するため、比表面積の大きい耐熱性無機材料が適し、特に活性アルミニウムが好ましい。耐熱比表面積を高めるためパラジウム、ランタン等の希土類元素やジルコニア、鉄族遷移金属、アルカリ土類金属等を添加した活性アルミニウムを使用しても良い。活性アルミニウムの使用量は触媒1L当たり、5.0gより少ないと十分な貴金属の分散性が得られず、3.00gより多く使用すると性能低下がみられる点がある5.0~3.00gであることが好ましい。

【0035】触媒調製用貴金属等の化合物としては、硝酸塩、炭酸塩、ブロモニウム塩、醋酸塩、硫酸塩、ハロゲン化

物、酸化物等を組み合わせて使用することができるが、特に水溶性の塩を使用することが触媒性能を向上させる観点から好ましい。調製法としては特殊な方法は限定されず、成分の著しい偏在を伴わない限り、公知の蒸発乾固法、沈殿法、含浸法等の種々の方法を用いることができる。

【0036】例えは、アルミニナに、貴金属成分を含む触媒原料の水溶性又は分散液を含浸する。次いで、水を除去して乾燥させ、残留物を300°C~600°Cの温度で空気中及び又は空気流通下で熱処理すると、貴金属把持アルミニウムを得られる。

【0037】上記前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が把持されたタングステンとジルコニアウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が把持されたタングステンとジルコニアウムと硫黄とから成る金属酸化物を含む触媒を排気ガス流れに対して前段に、また白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種を含む触媒を排気ガス流れに対して後段に配置することが重要であり、かかる配置方法にては、例えは1個の触媒コンバータ内に2種の触媒を装着して配置する方法や、前記2種の触媒を別々のコンバータ内にれて設置する方法等の公知の方法を用いることができる。触媒の設置位置は特に限定されず、例えば、ホールド直上位置や床下位置等があげられる。この触媒系の前段、後段それぞれ1個ずつの触媒で浄化性能が十分でない場合には、さらに前段、後段の何れかあるいは両方を複数個としたり、多種触媒を追加しても良い。

【0038】上記本発明の排気ガス浄化用触媒は、特にディーゼルエンジン車の排気ガスを浄化するのに使用することができる。ディーゼルエンジンの排気中にはHCが存在するため、HCの存在下でリーン域のNO_xが浄化できる本発明の触媒はその機能を十分に発揮できるとなる。

【0039】また上記本発明の排気ガス浄化用触媒は、特に、空燃比が1.0とオドリット、1.5~5.0の範囲とを繰り返し変動するリーンバークエンジン車の排気ガスを浄化するのに使用することができる。この上記な方法で使用するに、リーン域のNO_x浄化がさらに効率良く行なえる。これは本発明の排気ガス浄化用触媒は、一旦スティックガスにさらされるとリーン空燃比におけるNO_x浄化性能がさらに向上する性質を持つことによる。

【0040】この上記にして得られる本発明に用いる、前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が把持されたタングステンとジルコニアウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が把持されたタングステンとジルコニアウムと

ムと硫黄から成る金属酸化物と、貴金属含有担体を各々粉碎してスライドし、各々触媒担体にコートして、400～900°Cの温度で焼成することにより、本発明の排ガス浄化用触媒を得ることができる。

【004-1】触媒担体としては、公知の触媒担体の中から適宜選択して使用することができ、例えは耐火性材料からなるモノリス構造を有するハニカム担体やメタル担体等が上げられる。この触媒担体の形状は、特に制限されないが、通常はハニカム形状で使用することが好ましい。このハニカム材料としては、一般に例えばセラミック等のコートやセラミックのものが多く用いられるが、フェロイド系セラミック等の金属材料からなるハニカムを用いることも可能であり、更には触媒粉末そのものをハニカム形状に成形しても良い。触媒の形状をハニカム状にすることにより、触媒上排気ガスの触媒面積が大きくなり、圧力損失も抑えられるため自動車用等として用いる場合に極めて有利である。

【004-2】

【実施例】以上、本発明を次の実施例及び比較例により説明する。

実施例1

ZrO_3 をNH₄水に加水分解して得た ZrO_3 ケルにメタクランクフラン酸アモニウムを含浸し、空气中800°Cで焼成し、W及び ZrO_3 からなる複合酸化物を得た。

【004-3】W-ZrO₃粉末にPd (NO₃)₂水溶液を含浸し、150°Cで乾燥後、400°Cで2時間焼成し、Pd担持W-ZrO₃粉末を得た。得られたPd担持W-ZrO₃粉末中のPdは3.0重量%であった。

【004-4】得られたPd-W-ZrO₃触媒と活性アルミニウムを重量比で1:1となるようにして、ペーパーメイドアルミニウム3.0gと水とともにボールミルボットに投入して混合した後、8時間粉碎してスライド液を得た。このスライド液をコートエラスト質モノリス担体(0.1L、400セル)に塗布し、空気流にてセル内の余剰のスライドを取り除いて乾燥した後、400°Cで2時間焼成して、コート層重量1.50g/Lの本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

【004-5】実施例2

Pd (NO₃)₂水溶液をRh (NO₃)₂水溶液とした以外は、実施例1と同様にして、本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

【004-6】実施例3

Pd (NO₃)₂水溶液をIrCl₃水溶液とした以外は、実施例1と同様にして本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

【004-7】実施例4

実施例1で得られたPd-W-ZrO₃触媒とSiO₂を重量比で1:1となるようにしてペーパーメイドアルミニウム3.0gと水とともにボールミルボットに投入し、8時間粉碎してスライドを得た。このスライド

時間混合粉碎してスライドを得た。このスライド液をコートエラスト質モノリス担体(0.1L、400セル)に塗布し、空気流にてセル内の余剰のスライドを取り除いて乾燥した後、400°Cで2時間焼成して、コート層重量1.50g/Lの本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

【004-8】実施例5

Pd (NO₃)₂水溶液をRh (NO₃)₂水溶液とした以外は、実施例4と同様にして、本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

【004-9】実施例6

Pd (NO₃)₂水溶液をIrCl₃水溶液とした以外は、実施例4と同様にして、本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

【005-0】実施例7

Pd/W-ZrO₃触媒と活性アルミニウムとの重量比を1:1.0とした以外は実施例1と同様にして、本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

【005-1】実施例8

ZrO_3 をNH₄水で加水分解して得た ZrO_3 ケルに、メタクランクフラン酸アモニウムと、硫酸アモニウムを溶解した水溶液を含浸し、空気中800°Cで焼成した。このようにしてW及びSと ZrO_3 からなる複合酸化物を得た。

【005-2】W-S-ZrO₃粉末にPd (NO₃)₂水溶液を含浸し、150°Cで乾燥後、400°Cで2時間焼成し、Pd担持W-S-ZrO₃粉末を得た。得られたPd担持W-S-ZrO₃粉末中のPdは3.0重量%であった。

【005-3】得られたPd-W-S-ZrO₃触媒と活性アルミニウムを重量比で1:1となるようにして、ペーパーメイドアルミニウム3.0gと水とともにボールミルボットに投入して混合した後、8時間粉碎してスライド液を得た。このスライド液をコートエラスト質モノリス担体(0.1L、400セル)に塗布し、空気流にてセル内の余剰のスライドを取り除いて乾燥した後、400°Cで2時間焼成して、コート層重量1.50g/Lの本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

【005-4】実施例9

Pd (NO₃)₂水溶液をRh (NO₃)₂水溶液とした以外は、実施例8と同様にして、本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

【005-5】実施例10

Pd (NO₃)₂水溶液をIrCl₃水溶液とした以外は、実施例8と同様にして、本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

【005-6】実施例11

実施例8で得られたPd-W-S-ZrO₃触媒とSiO₂を重量比で1:1となるようにしてペーパーメイドアルミニウム3.0gと水とともにボールミルボットに投入し、8時間粉碎してスライドを得た。このスライド

液をコーチェライト質モノリス担体(1.0L, 400セル)に塗布し、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥した後、400°Cで2時間焼成して、コート量重量15.0g/Lの本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0057】実施例12

Pd (NO₃)₂水溶液をRh (NO₃)₂水溶液とした以外は、実施例11と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0058】実施例13

Pd (NO₃)₂水溶液をIrCl₃水溶液とした以外は、実施例11と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0059】実施例14

Pd/W-ZrO₂触媒と活性アルミナの重量比を1:10とした以外は、実施例8と同様にして本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0060】比較例1

W-ZrO₂の代わりに活性アルミナを用いる以外は、実施例1と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0061】比較例2

Pd (NO₃)₂水溶液をRh (NO₃)₂水溶液とした以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0062】比較例3

Pd (NO₃)₂水溶液をIrCl₃水溶液とした以外は、実施例1と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0063】比較例4

実施例1で得られたPd/W-ZrO₂触媒とSiO₂とを重量比で1:60となるようにして、ペーマイトア*

*アルミナ3.0gと水とともにポールミルポットに投入し、8時間混合粉砕してスラリーを得た。このスラリー液をコーチェライト質モノリス担体(1.0L, 400セル)に塗布し、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥した後、400°Cで2時間焼成して、コート量重量15.0g/Lの排気ガス浄化用触媒を得た。

【0064】比較例5

W-S-ZrO₂の代わりに活性アルミナを用いる以外は、実施例8と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

10 【0065】比較例6

Pd (NO₃)₂水溶液をRh (NO₃)₂水溶液とした以外は、実施例11と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0066】比較例7

Pd (NO₃)₂水溶液をIrCl₃水溶液とした以外は、実施例11と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0067】比較例8

実施例8で得られたPd/W-ZrO₂触媒とSiO₂を重量比で1:60となるようにして、ペーマイトアルミナ3.0gと水とともにポールミルポットに投入し、8時間混合粉砕してスラリーを得た。このスラリー液をコーチェライト質モノリス担体(1.0L, 400セル)に塗布し、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥した後、400°Cで2時間乾燥して、コート量重量15.0g/Lの排気ガス浄化用触媒を得た。

【0068】表1に上記実施例1～14及び比較例1～8の排気ガス浄化用触媒の組成を示す。

【0069】

【表1】

	担持 貴金属	担持金属 酸化物	貴金属 担持量 (重量%)	多孔質無機 酸化物	貴金属担持金属酸化物 : 多孔質無機酸化物 (重量比)	W/C量 (g/L)	貴金属 担持量 (g/L)
実施例1	Pd	W-ZrO ₂	1.42	活性Al ₂ O ₃	1:1	150	2.1
実施例2	Rh	W-ZrO ₂	1.42	活性Al ₂ O ₃	1:1	150	2.1
実施例3	Ir	W-ZrO ₂	1.42	活性Al ₂ O ₃	1:1	150	2.1
実施例4	Pd	W-ZrO ₂	1.42	SiO ₂	1:1	150	2.1
実施例5	Rh	W-ZrO ₂	1.42	SiO ₂	1:1	150	2.1
実施例6	Ir	W-ZrO ₂	1.42	SiO ₂	1:1	150	2.1
実施例7	Pd	W-ZrO ₂	1.42	活性Al ₂ O ₃	1:1	150	0.21
実施例8	Pd	W-S-ZrO ₂	1.42	活性Al ₂ O ₃	1:1	150	2.1
実施例9	Rh	W-S-ZrO ₂	1.42	活性Al ₂ O ₃	1:1	150	2.1
実施例10	Ir	W-S-ZrO ₂	1.42	活性Al ₂ O ₃	1:1	150	2.1
実施例11	Pd	W-S-ZrO ₂	1.42	SiO ₂	1:1	150	2.1
実施例12	Rh	W-S-ZrO ₂	1.42	SiO ₂	1:1	150	2.1
実施例13	Ir	W-S-ZrO ₂	1.42	SiO ₂	1:1	150	2.1
実施例14	Pd	W-S-ZrO ₂	1.42	活性Al ₂ O ₃	1:10	150	0.21
比較例1	Pd	活性Al ₂ O ₃	1.42	活性Al ₂ O ₃	1:1	150	2.1
比較例2	Rh	活性Al ₂ O ₃	1.42	活性Al ₂ O ₃	1:1	150	2.1
比較例3	Ir	活性Al ₂ O ₃	1.42	活性Al ₂ O ₃	1:1	150	2.1
比較例4	Pd	W-ZrO ₂	1.42	活性Al ₂ O ₃	1:60	150	0.04
比較例5	Pd	活性Al ₂ O ₃	1.42	活性Al ₂ O ₃	1:1	150	2.1
比較例6	Rh	活性Al ₂ O ₃	1.42	活性Al ₂ O ₃	1:1	150	2.1
比較例7	Ir	活性Al ₂ O ₃	1.42	活性Al ₂ O ₃	1:1	150	2.1
比較例8	Pd	W-S-ZrO ₂	1.42	活性Al ₂ O ₃	1:60	150	0.04

【0070】試験例

前記実施例1～14及び比較例1～8で得られた排気ガス浄化用触媒について、以下の条件で初期の触媒活性評価を行った。活性評価には、実際のエンジンを用いた台上評価を行った。

【0071】(台上評価条件)

ガソリン燃料を用いたリーンバーンエンジン 2.0L
 $A/F = 14.6 \sim 5.0$

エンジン回転数 2400回転

排ガス流量 8.5m³/時

$$\text{触媒転化率}(\%) = ((\text{触媒入口} \text{NO}_x \text{濃度} - \text{触媒出} \text{NO}_x \text{濃度}) / \text{触媒入口} \text{NO}_x \text{濃度}) \times 100$$

【0074】触媒活性評価結果を表2に示す。比較例に比べて実施例は、触媒活性が高く、後述する本発明の効果を確認することができた。

* 【0072】評価方法

触媒活性評価は、排気量2000ccのガソリンエンジンの排気系に各触媒を装着し、 $A/F = 14.6$ (ストイキ状態)で60秒間、その後 $A/F = 2.2$ (リーン空開気)で60秒間、次いで $A/F = 5.0$ (リーン空開気)で60秒の運転を1サイクル行ない、触媒入口温度は350°Cとして、各々平均転化率を測定した。転化率は以下の式により決定した。

40 【0073】

* 【数1】

* 【0075】

【表2】

台上評価

触媒	貴金属	NO _x 転化率 (%)		
		(ストレ A/F=14.6)	リーン(A/F=22)	リーン(A/F=50)
実施例 1	Pd	98	23	22
実施例 2	Rh	98	35	33
実施例 3	Ir	97	28	21
実施例 4	Pd	96	22	23
実施例 5	Rh	96	31	32
実施例 6	Ir	97	20	20
実施例 7	Pd	92	18	17
実施例 8	Pd	98	25	24
実施例 9	Rh	97	40	36
実施例 10	Ir	98	33	30
実施例 11	Pd	96	28	22
実施例 12	Rh	98	35	31
実施例 13	Ir	95	24	22
実施例 14	Pd	93	22	19
比較例 1	Pd	98	12	13
比較例 2	Rh	98	14	12
比較例 3	Ir	98	14	13
比較例 4	Pd	76	5	4
比較例 5	Pd	98	12	13
比較例 6	Rh	98	14	12
比較例 7	Ir	98	14	13
比較例 8	Pd	76	5	4

【0076】また、実施例2と比較例2で得られた排気ガス浄化用触媒に関して、触媒入口温度とNO_x転化率との関係を図1に示す。

【0077】

【発明の効果】請求項1～5記載記載の排気ガス浄化用触媒は、従来の触媒では十分な活性を示さなかつたリーン空気下におけるNO_x浄化性能を向上させ、かつリーン触媒としての機能を十分に発現することができ、更に熱耐久後においても優れたNO_x浄化性能を示すことが*

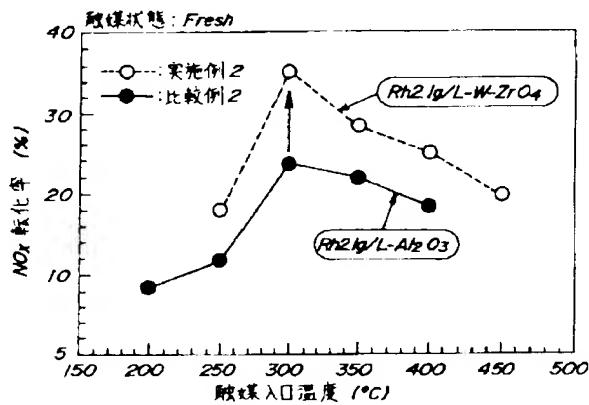
*できる。

【0078】請求項6～7記載の排気ガス浄化用触媒の使用方法は、上記本発明の排気ガス浄化用触媒のリーン空気下におけるNO_x浄化作用を、特に効率良く発現させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】触媒入口温度とNO_x転化率との関係を示す線図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. "

識別記号

F I

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A